

На правах рукописи

Козлов Илья Андреевич

**ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ ПРОЦЕСС ПЛАЗМЕННОГО
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ДЛЯ
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ5**

Специальность: 05.16.09

«Материаловедение (машиностроение)»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственном научном центре Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ).

Научный руководитель: **Виноградов Сергей Станиславович**
доктор технических наук, начальник сектора
лаборатории «Коррозия и защита металлических
материалов» «ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

Официальные оппоненты: **Ракоч Александр Григорьевич**
доктор химических наук, профессор кафедры
защиты металлов и технологии поверхности
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет
«МИСиС»

Герасимов Михаил Владимирович
кандидат технических наук, старший научный
сотрудник федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина» Российской академии наук.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)».

Защита состоится «__» _____ 2019 г. в 14:00 часов на заседании
диссертационного совета Д 403.001.01 при ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по адресу:
105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17. Тел.: (499) 261-86-77, факс: (499) 267-86-09,
e-mail: admin@viam.ru, internet: www.viam.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, а также на сайте www.viam.ru.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио,
д. 17, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 403.001.01

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Сплавы магния, благодаря высоким удельным прочностным характеристиками, широко востребованы в авиационной промышленности. Однако низкая коррозионная стойкость магниевых сплавов существенно ограничивает их применение. Существующие в настоящее время технологии защиты от коррозии магниевых сплавов не полностью отвечают предъявляемым требованиям.

В основе современных технологий защиты должны лежать методы формирования покрытий, отвечающие экологическим требованиям, обеспечивающие энергетическую эффективность, а сами покрытия должны выполнять не только антикоррозионные функции, но и иметь ряд дополнительных свойств. Таким требованиям в наибольшей степени удовлетворяет процесс плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Процесс ПЭО широко востребован для алюминиевых сплавов. Применительно к магниевым сплавам ПЭО находится на стадии становления.

Широкому применению ПЭО магниевых сплавов препятствуют: высокие энергозатраты при реализации процесса ПЭО, сложность получения стабильного качества покрытия на одном и том же сплаве с различной термической обработкой, низкие защитные свойства ненаполненного ПЭО покрытия при толщинах менее 40 мкм, малый ресурс электролитов для плазменного электролитического оксидирования.

Перечисленные проблемы определили постановку и решение научной задачи – разработка энергетически эффективной технологии модифицирования поверхности методом плазменного электролитического оксидирования на примере наиболее распространённого магниевого сплава МЛ5, включающей предварительную обработку поверхности сплава, совершенствование режима поляризации, а также оптимизацию состава электролита.

Объектом исследований в данной работе является защитное покрытие, формируемое методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности литейного магниевого сплава МЛ5.

Цель работы – разработка энергоэффективного процесса плазменного

электролитического оксидирования для модифицирования поверхности магниевого сплава МЛ5, обеспечивающего получение ненаполненного ПЭО покрытия с высокими защитными свойствами.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие задачи:

1) Исследовать влияние электрохимической гетерогенности поверхности сплава МЛ5 на защитные свойства и структуру ПЭО покрытия.

2) Исследовать влияние формы, последовательности и амплитуды поляризующего напряжения как на энергетическую эффективность процесса ПЭО магниевого сплава МЛ5, так и на свойства формируемого покрытия.

3) Исследовать возможность оптимизации состава силикатного электролита, используемого для плазменного электролитического оксидирования с целью обеспечения высокой коррозионной стойкости магниевого сплава МЛ5.

4) Разработать практические рекомендации для промышленного освоения технологии ПЭО магниевого сплава МЛ5.

Научная новизна работы

1. Установлена зависимость структуры и защитных свойств ненаполненного плазменного электролитического оксидного покрытия от электрохимической неоднородности обрабатываемой поверхности.

2. Установлено, что анодный поляризующий импульс, длительность которого сопоставима с периодом горения микроплазменного разряда (порядка 10-4 с), позволяет реализоваться единичному разряду максимальной мощности, что снижает количество пор в плазменном электролитическом оксидном покрытии.

3. Показана зависимость структуры и защитных свойств формируемого ненаполненного плазменного электролитического оксидного покрытия от принудительного начала и естественного окончания горения микроплазменных разрядов, реализуемых чередованием катодного и анодного импульсов и паузы.

4. Установлен механизм влияния тринатрийфосфата в составе силикатного электролита на увеличение изоляционных свойств покрытия и снижение тока коррозии, что обусловлено наличием в порах покрытия фосфатов металлов, затрудняющих доступ коррозионно-активных агентов к поверхности

магниевого сплава и повышающих pH водной среды.

Практическая значимость работы

1. Показано уменьшение затрачиваемой электроэнергии при использовании прямоугольных поляризующих импульсов продолжительностью $2 \cdot 10^{-4}$ с взамен синусоидальных поляризующих импульсов продолжительностью $2 \cdot 10^{-2}$ с, следующих с частотой 50 Гц.

2. Разработан состав электролита для плазменного электролитического оксидирования с применением фосфатных соединений, увеличивающий защитную способность плазменного электролитического оксидного покрытия на сплаве МЛ5.

3. Предложен способ формирования плазменного электролитического оксидного покрытия на поверхности сплава МЛ5, обеспечивающий высокий уровень защитных свойств ненаполненного покрытия (720 часов в камере солевого тумана), повышение его микротвердости на 13 % и снижение энергетических затрат на 33 %. Получен патент РФ № 2447202 «Способ получения защитных покрытий на магниевых сплавах».

4. Сформулированы практические рекомендации для промышленного освоения технологии плазменного электролитического оксидирования, на основании которых разработана технологическая рекомендация ТР 1.2.2255-2012 «Нанесение микродугового покрытия на деформируемые и литейные магниевые сплавы».

На защиту выносятся:

1. Влияние электрохимической гетерогенности обрабатываемой поверхности на свойства и структуру ПЭО покрытия на примере литейного магниевого сплава МЛ5.

2. Влияние формы, последовательности и амплитуды поляризующего напряжения на энергетическую эффективность процесса ПЭО сплава МЛ5 и на структуру и защитные свойства формируемого покрытия.

3. Оптимизация состава силикатного электролита ПЭО для получения максимальных защитных свойств.

4. Способ формирования на магниевом сплаве МЛ5 ненаполненных ПЭО покрытий с высокими защитными свойствами.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме исследования, постановке цели и задач исследований, планировании и проведении экспериментов, выборе методов исследований; проведении испытаний и исследований ПЭО покрытий, в выполнении анализа, обобщении и формулировании выводов. Подготовка к публикации результатов исследований.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современного аттестованного оборудования и методик исследований, метрологической обеспеченностью оборудования, большим объёмом экспериментальных данных и их статистическим анализом. Достоверность результатов работы подтверждается согласованностью полученных данных и выявленных зависимостей с общими теоретическими представлениями о механизмах процесса ПЭО и результатами исследований в данной области, известными из литературных источников.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения выдающегося учёного-металловеда, академика РАН И.Н. Фридляндера в 2013 г., г. Москва; конференции «Перспективные технологии для защиты от коррозии авиационной техники» в 2014 г., г. Москва; конференции «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки лёгких сплавов» в 2016 г., г. Москва; II международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» в 2017 г., г. Москва; IV всероссийской конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» в 2018 г., г. Москва.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 7 работ в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 1 патент РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованных источников. Содержит 152 страницы машинописного текста, в том числе 52 рисунка и 18 таблиц. Библиографический список включает 190 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследования.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором отражены современные тенденции в области защиты от коррозии магниевых сплавов. Установлено, что наиболее перспективными являются электрохимические методы нанесения оксидных и гидроксидных покрытий на магниевых сплавах, обеспечивающие высокие защитные свойства. К таким методам следует отнести анодное оксидирование и плазменное электролитическое оксидирование. Процессы анодного оксидирования и ПЭО имеют много общего, однако при практически сопоставимых энергетических затратах для формирования ПЭО покрытий используются электролиты с пониженной в разы концентрацией компонентов. Такие свойства, как твёрдость и износостойкость, у ПЭО покрытий выше за счёт формирования высокотемпературных оксидных соединений в процессе плазмохимических реакций.

Несмотря на довольно большой объём публикаций, посвящённых исследованию метода ПЭО магниевых сплавов, в научных работах мало уделено внимания влиянию формы поляризующего сигнала на структуру и свойства ПЭО покрытия, а также отсутствуют пути снижения количества объёмных дефектов покрытий, связанных с электрохимической гетерогенностью поверхности. Используемые электролиты для экспериментальных исследований не обеспечивают стабильную работу в процессе длительного хранения, что затрудняет промышленное освоение технологии в целом. Однако одним из основных факторов, тормозящим процесс освоения ПЭО магниевых сплавов, является его низкая энергетическая эффективность.

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным изучение влияния на структуру и свойства ПЭО покрытия формы поляризующего сигнала, компонентного состава электролита и гетерогенности поверхности магниевом сплава с целью разработки энергоэффективного процесса плазменного электролитического оксидирования наиболее распространённого магниевом сплава МЛ5, обеспечивающего повышение защитных свойств ненаполненного ПЭО покрытия.

Во **второй главе** дано обоснование выбора материала образцов и базового состава электролита для плазменного электролитического оксидирования. Приведены схемы и краткое описание оборудования для реализации процесса ПЭО. Приведены методики исследования структуры, химического и фазового состава формируемого покрытия и поверхности образцов из литейного магниевом сплава МЛ5. Описана методика ускоренных коррозионных испытаний в камере соляного тумана (КСТ) и при постоянном погружении в растворе хлорида натрия. Приведено описание методики электрохимических исследований образцов с ПЭО покрытием.

Третья глава состоит из 3 разделов и посвящена экспериментальным исследованиям свойств и морфологии ПЭО покрытия, формируемого на литейном магниевом сплаве МЛ5, в зависимости от состояния поверхности сплава, от формы, последовательности и амплитуды поляризующего напряжения, а также от состава электролита для получения ПЭО покрытия.

Влияние химического состава поверхности сплава МЛ5 на защитные свойства и структуру ПЭО покрытия.

При исследовании ПЭО процесса на сплаве МЛ5 выяснилось, что на свойства покрытия большое влияние оказывает состояние поверхности сплава. На рисунке 1 представлены поперечные шлифы сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, полученным на разных участках образца, имеющих включения фазы $Mg_{17}Al_{12}$ (светло-серые области разветвлённой формы) и фазы Al_xMn_y (белые области в виде пятен). Из рисунка 1 видно, что на участке поверхности магниевом сплава, где изначально (до начала формирования ПЭО покрытия) отсутствовала алюминий-содержащая фаза, формируется ПЭО покрытие с плотной структурой. На участке магниевом сплава, на поверхности которого

изначально присутствовала алюминий-содержащая фаза (фаза $Mg_{17}Al_{12}$ на рис. 1а и 1б; фаза Al_xMn_y на рис. 1в), формируется ПЭО покрытие, имеющее крупные дефекты и сквозные поры.

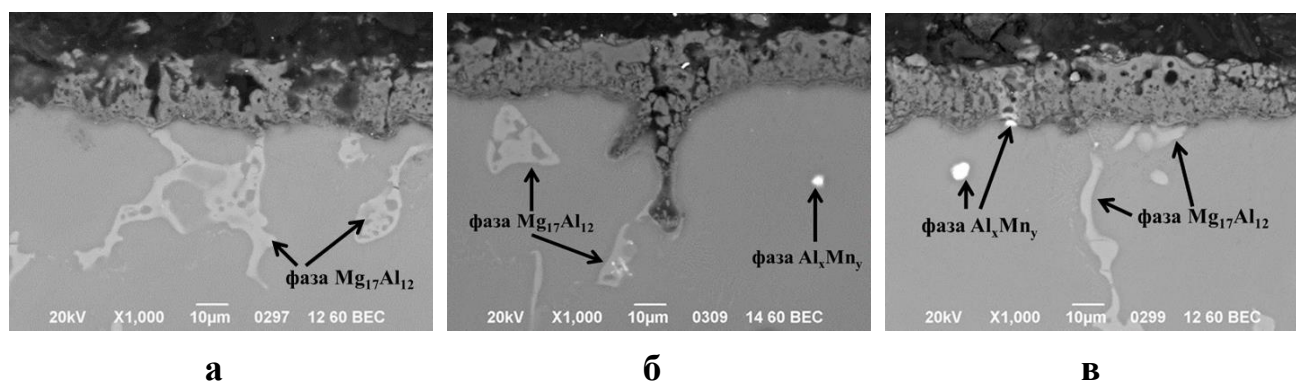


Рисунок 1 – Поперечный шлиф сплава МЛ5 с ПЭО покрытием:

- а** – участок ПЭО покрытия, формирующегося на фазе $Mg_{17}Al_{12}$, изначально находящейся на поверхности сплава,
- б** – участок ПЭО покрытия, сформированного на месте фазы $Mg_{17}Al_{12}$, в глубине магниевого сплава,
- в** – участок ПЭО покрытия с минимальным количеством сквозных дефектов, образовавшихся на фазе Al_xMn_y , изначально находящейся на поверхности

Данное явление объясняется тем, что на ранней стадии процесса ПЭО (в начале роста напряжения) плотный барьерный оксидный слой на алюминий-содержащих фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y формируется меньшей толщины и с меньшим электросопротивлением. При переходе к следующей стадии процесса ПЭО (при высоком напряжении) образующиеся в результате пробоя оксидного слоя микроплазменные разряды локализуются на энергетически выгодных местах покрытия, какими являются участки с меньшим электросопротивлением барьерного оксидного слоя, то есть на фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y . Увеличение количества микроплазменных разрядов в одном месте приводит к сильному разогреву оксидного слоя, что в свою очередь приводит к всё возрастающему его разрушению и образованию сквозного дефекта на фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y и в прилегающих областях. Локализация микроплазменных разрядов на фазах $Mg_{17}Al_{12}$, Al_xMn_y и вблизи них в процессе ПЭО приводит к селективному окислению поверхности и образованию объёмных дефектов ПЭО покрытия (рис.1б).

Для снижения дефектности предложена предварительная химическая

обработка магниевового сплава, позволяющая исключить электрохимическую гетерогенность поверхности сплава за счёт вытравливания фаз или образования изолирующего слоя. Такой эффект достигнут путём обработки поверхности образцов в экспериментально подобранных водных растворах: 200 г/л NaOH или 30 % HF.

Проведённые электрохимические исследования методом импедансной спектроскопии образцов с ПЭО покрытием позволили установить, что предварительное травление поверхности повышает изоляционные свойства покрытия в 3 % растворе NaCl. Значение модуля импеданса ($|Z|$) для образцов, обработанных в растворе HF, составляет 71-76 $\text{кОм}\cdot\text{см}^{-2}$, для образцов, обработанных в растворе NaOH, – 60-64 $\text{кОм}\cdot\text{см}^{-2}$, для образцов без обработки – 27-30 $\text{кОм}\cdot\text{см}^{-2}$.

Анализ поперечных шлифов методом сканирующей электронной микроскопии подтвердил зависимость структуры ПЭО покрытия от исходного состояния поверхности образца, а также отсутствие зависимости характера ПЭО покрытия от наличия разных фаз в глубине сплава.

На рис. 2а представлена структура ПЭО покрытия с минимальным количеством дефектов и практически полным отсутствием сквозных пор, сформированного на предварительно травлённой в растворе HF поверхности сплава. Размер дефектов относительно небольшой, а сами они распределены в основном объёме покрытия. Предварительное травление магниевового сплава в растворе NaOH позволяет получить ПЭО покрытие с несколько худшей структурой: в ПЭО покрытии, сформированном на алюминий-содержащей фазе, обнаружена сквозная пора (рис. 2б). ПЭО покрытие, сформированное на поверхности образцов без их предварительного травления, имеет максимальное количество дефектов, особенно на фазах, насыщенных алюминием (рис. 2в). Большинство дефектов имеют сквозной характер, что снижает защитные свойства покрытия.

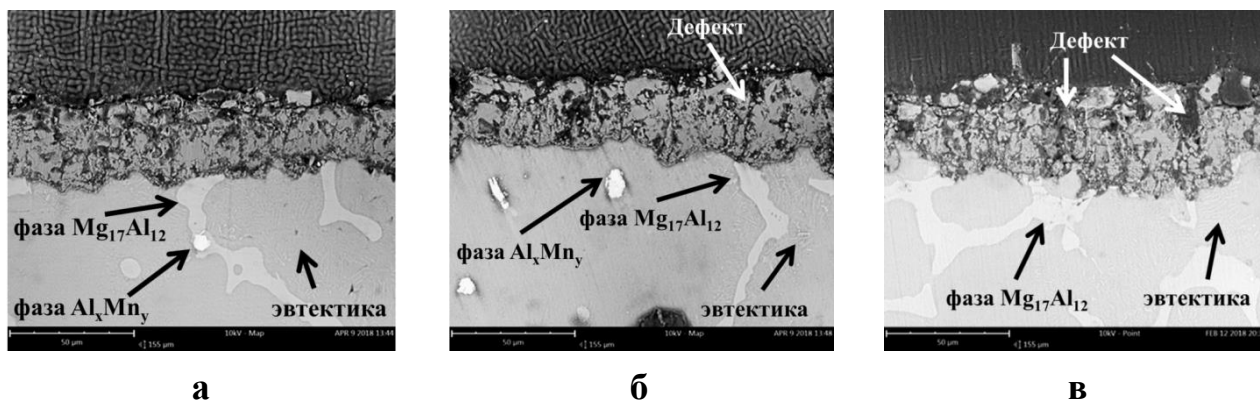


Рисунок 2 – Поперечные шлифы образцов сплава МЛ5 с ПЭО покрытием:
а – травление в растворе HF, **б** – травление в растворе NaOH, **в** – без травления

Таким образом, установлено, что доминирующую роль в получении ПЭО покрытия с высокими изоляционными свойствами играет начальный этап роста оксидного слоя. Обеспечение электрохимической однородности поверхности позволяет создать в дальнейшем оксидную пленку с минимальным количеством дефектов и практически полным отсутствием сквозных пор вне зависимости от наличия под поверхностью сплава интерметаллидных фаз. Если данное условие не соблюдено и поверхность электрохимически гетерогенна, то ПЭО покрытие формируется с большим количеством дефектов.

Таким образом, впервые показано, что структуру ПЭО покрытия определяет главным образом исходное состояние поверхности магниевого сплава. Последующее включение в формирующееся ПЭО покрытие алюминий-содержащей фазы практически не изменяет структуру покрытия.

Влияние формы, последовательности и амплитуды поляризующего напряжения на ПЭО процесс, структуру и защитные свойства покрытия.

Традиционно применяемая синусоидальная *форма напряжения* характеризуется существенными недостатками, одним из которых является малая энергоэффективность. Большая разница при частоте 50 Гц в длительности поляризующего напряжения (10^{-2} с) и времени «жизни» разряда ($0,3-3,0 \cdot 10^{-4}$ с) приводит к появлению вторичных и третичных разрядов, которые возникают преимущественно в разогретых местах, где имеет место или затухает первичный разряд. Такая локализация разрядов в одном месте приводит к образованию поры большого диаметра с оплавленными краями. Кроме того, не весь анодный период синусоидального напряжения

используется для формирования разрядов, что приводит к лишним энергозатратам. В начале анодного периода происходит накопление количества энергии, достаточного для пробоя оксидного слоя на поверхности металла (инкубационный период). Таким образом, при использовании синусоидальной формы напряжения реализуются естественное возникновение и затухание микроплазменных разрядов (рис. 3а).

При использовании короткого прямоугольного поляризующего импульса реализуется принудительное начало искрового пробоя с потенциалом, который заведомо выше, чем необходимо для самопроизвольного образования искрового пробоя. Наложение необходимого потенциала происходит мгновенно, исключаются потери энергии на инкубационный период образования микроплазменных разрядов (рис. 3б). Продолжительность поляризующего импульса составляет около 200 мкс, что соизмеримо с периодом «жизни» микроплазменных разрядов, поэтому принудительно возникают только первичные микроплазменные разряды. На вторичные разряды ни времени, ни энергии нет и, соответственно, нет ухудшения свойств покрытия.

В таблице 1 представлены исследованные параметры поляризующего импульса при формировании ПЭО покрытия на поверхности образцов из сплава МЛ5. В процессе реализации ПЭО по режиму «Б» за счёт протекания одиночных микроплазменных разрядов с высокой энергией формируются единичные поры большого размера, а по режиму «А» в анодный полупериод поляризации протекают многократные искровые пробои разной энергии, приводящие к образованию помимо пор большого диаметра большое количество пор малого диаметра.

Таблица 1 – Параметры поляризующих импульсов с частотой 50 Гц

Режим	Среднее значение плотности тока, А/дм ²	Длительность поляризующих импульсов, с	Наличие паузы между импульсами	Форма импульса
А	4	$1 \cdot 10^{-2}$	Без паузы	«Синусоидальная»
Б		$2 \cdot 10^{-4}$	Пауза после анодного импульса	«Прямоугольная»

Следует отметить, что микротвёрдость, косвенно характеризующая структуру и состав ПЭО покрытий на поверхности магниевого сплава МЛ5, сформированных по режиму «Б» (312-330 HV₁₀), выше микротвёрдости ПЭО покрытий, сформированных по режиму «А» (277-290 HV₁₀).

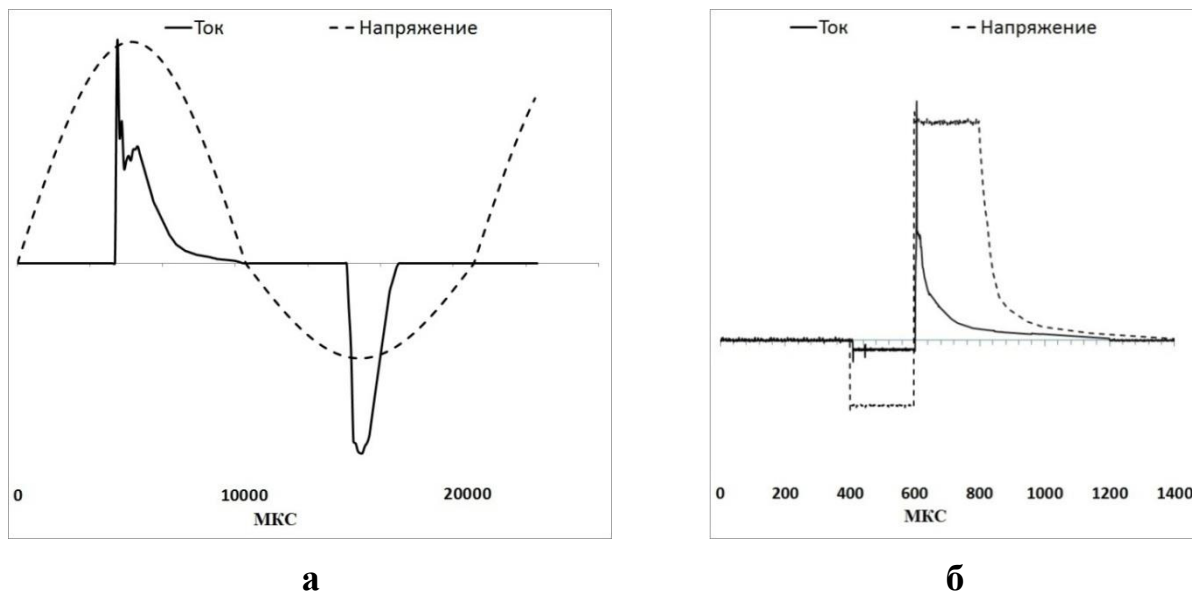


Рисунок 3 – Эскиз осцилляций напряжения и тока в процессе ПЭО:
а – синусоидальная форма, **б** – прямоугольная форма
 поляризующего импульса

Это объясняется тем, что микроплазменные разряды, образующиеся при реализации режима «Б», обладают большей энергией и способствуют формированию твёрдых высокотемпературных фаз оксида алюминия. В то же время меньшая энергия микроплазменных разрядов по режиму «А» приводит к формированию менее твёрдых фаз оксида алюминия, вплоть до его аморфного состояния.

С целью подтверждения энергетической эффективности режима «Б» проведён замер затраченной электроэнергии на работу установок оксидирования. Установлено, что на формирование сопоставимого по свойствам покрытия на магневом сплаве МЛ5 по режиму «Б» (0,4 кВт·ч /дм²) на процесс ПЭО тратится на 33 % меньше энергии, чем по режиму «А» (0,6 кВт·ч /дм²). Это связано с отсутствием «инкубационного» периода формирования разрядов и потерь энергии на формирование вторичных микроплазменных разрядов.

Установлено, что наряду с формой поляризующего напряжения на структуру ПЭО покрытий оказывает влияние *очередности следования импульсов поляризующего напряжения и релаксирующей паузы*. При использовании синусоидальной формы поляризующего тока (рис. 3а) из-за относительно медленного и плавного наложения и снятия потенциала происходят процессы естественного возникновения и естественного затухания микроплазменного разряда. Использование близкой к прямоугольной формы поляризующих импульсов малой длительности (рис. 3б) обеспечивает практически мгновенное наложение потенциала пробоя, а регулирование паузы между анодным и катодными периодами поляризации позволяет обеспечить как естественное, так и принудительное затухание горения. Режим принудительного окончания горения (рис. 4а) обеспечивается следующей последовательностью импульсов: анодный–катодный–пауза, а режим естественного окончания горения (рис. 4б) обеспечивается последовательностью импульсов: катодный–анодный–пауза.



Рисунок 4 –
Последовательность
поляризующих импульсов:
а – режим принудительного
окончания горения,
б – режим естественного
окончания горения

Исследования показали, что покрытие, сформированное по режиму принудительного окончания горения, обладает большим количеством открытых пор, в верхней части которых наблюдается оплавление в виде вершины кратера (рис. 5а). Покрытие, сформированное по режиму естественного окончания горения, более плотное, его поры в большинстве случаев закрыты, но имеются сквозные каналы малого размера (рис. 5б).

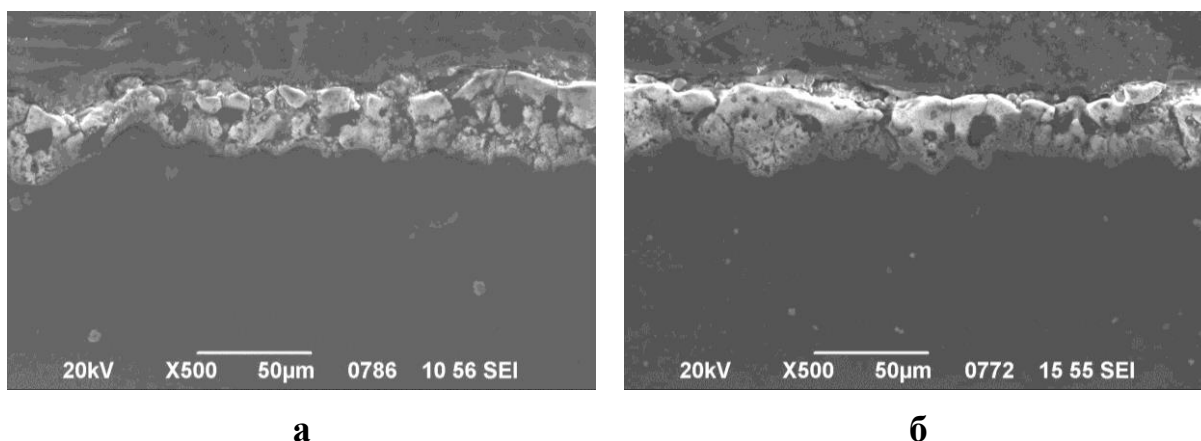


Рисунок 5 – Структура ПЭО покрытий,
сформированных по режиму принудительного окончания горения (а)
и по режиму естественного окончания горения (б)

Электрохимические исследования с применением метода импедансной спектроскопии показали, что покрытие, сформированное по режиму естественного окончания горения, обладает более высокими изоляционными свойствами. Это связано с тем, что после затухания горения уже при меньшем анодном напряжении продолжают формироваться оксидные фазы, заполняющие поры. При принудительном окончании горения плазмы накладываемый катодный потенциал не позволяет полностью сформироваться оксидным фазам и пробои (поры) в покрытии остаются незаполненными.

Большой диаметр пор по режиму «Б» (табл. 1) при реализации принудительного инициирования пробоя диктует необходимость оптимизации соотношения катодной и анодной *амплитуд поляризующего тока*. При неизменной средней плотности тока исследованный интервал соотношений амплитуд анодного и катодного тока составлял от 0,5 до 2,0 (рис. 6).

Установлено, что при увеличении соотношения амплитуд анодного и катодного токов наблюдается практически линейное возрастание толщины покрытия. Такая динамика сохраняется вплоть до соотношения $I_a:I_k$, равного 1,1. При дальнейшем увеличении соотношения амплитуд анодного и катодного токов наблюдается снижение толщины формируемого покрытия.

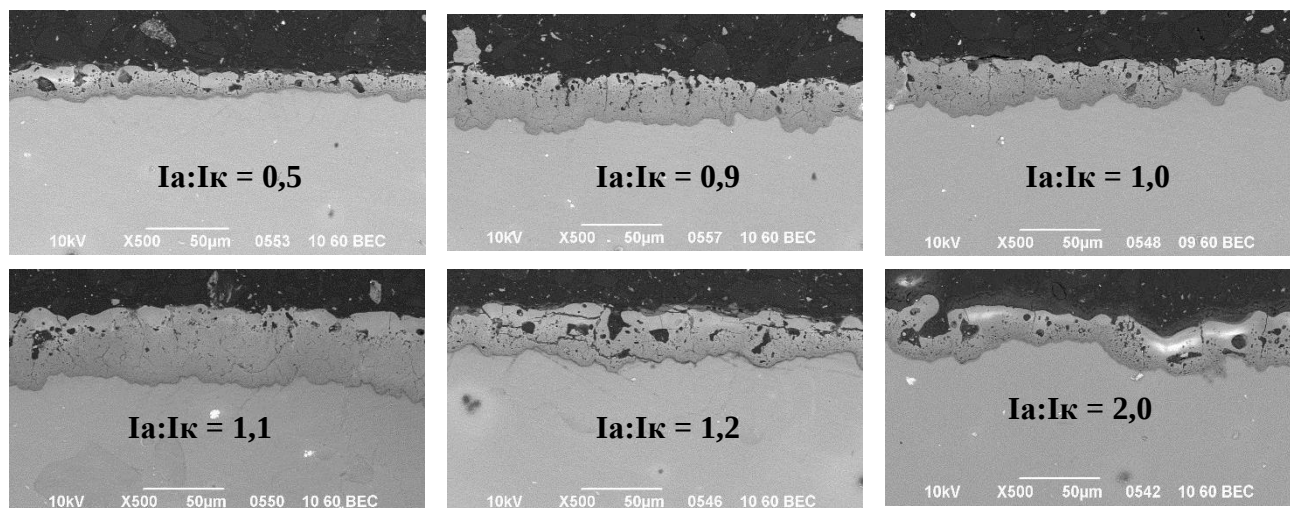


Рисунок 6 – Структура ПЭО покрытий, сформированных при разном соотношении амплитуд катодного и анодного токов I_a/I_k

Покрытие с меньшим количеством дефектов и сквозных пор формируется в интервале токовых соотношений $I_a/I_k = 1,1$. В остальных случаях на поверхности магниевого сплава не наблюдается образование качественного ПЭО слоя. Так при соотношении $I_a/I_k < 1,1$ происходит частичный отрыв и растворение оксидной плёнки из-за интенсивного выделения водорода и уменьшения выхода ионов магния, участвующих в формировании ПЭО плёнок. При $I_a/I_k = 0,5-0,8$ формируется тонкое покрытие с высоким содержанием пор, распределённых относительно равномерно по объёму покрытия. Увеличение анодного тока на 20 % и более ($I_a/I_k > 1,2$) негативно сказывается на свойствах покрытия из-за отсутствия достаточной энергии для реализации катодных реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений $Mg(OH)_2$ и MgO , заполняющих поры ПЭО покрытия. При $I_a/I_k = 1,2-2,0$ диаметр пор существенно возрастает, появляются сквозные поры, пролегающие от поверхности до переходного слоя (металл-покрытие), а в некоторых случаях проходящие по границе раздела фаз.

При незначительном превышении анодной составляющей тока ($I_a/I_k = 1,1$) удаётся получить плотные компактные покрытия толщиной около 35 мкм с хорошими защитными характеристиками: высокое значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, отсутствие коррозионных поражений образцов с ПЭО покрытием после 168 ч экспозиции в КСТ и малое количество выделившегося H_2 ($0,36 \text{ см}^3/\text{см}^2$) при выдержке образцов с покрытием в 3 % растворе NaCl.

Оптимизация состава электролита для получения ПЭО покрытия с максимальными защитными свойствами.

С целью придания покрытию не только изоляционных свойств, но и возможности пассивировать металл, опробованы различные варианты модификации стандартного силикатного электролита, используемого для ПЭО. Из рассматриваемых вариантов наиболее стабильным оказался электролит, модифицированный тринатрийфосфатом.

Исследования показали, что при одинаковых режимах поляризации введение тринатрийфосфата в состав силикатно-щелочного электролита увеличивает скорость роста покрытия в среднем на 23-25 %. Одновременно с этим покрытие насыщается соединениями фосфора (рис. 7), а карты по распределению кремния, алюминия и магния практически не изменяются.

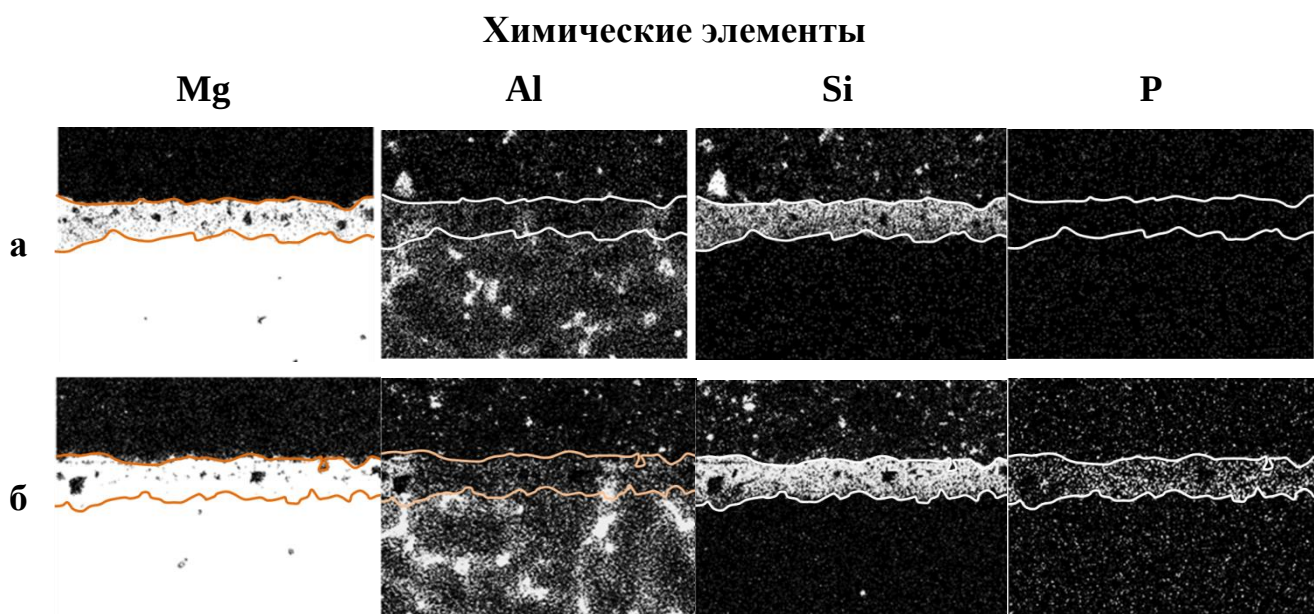


Рисунок 7 – Карта распределения элементов в ПЭО покрытии на образцах сплава МЛ5: **а** – силикатный электролит; **б** – силикатно-фосфатный электролит

Импедансные исследования позволили установить, что введение в силикатный электролит тринатрийфосфата увеличивает изоляционные свойства ПЭО покрытия на 24 %, что практически сопоставимо с увеличением толщины ПЭО покрытий на 14-32 %.

Результаты потенциодинамических электрохимических исследований показали, что введение в электролит тринатрийфосфата увеличивает

коррозионную стойкость системы: ток коррозии магниевых образцов с ПЭО покрытием, сформированным в силикатно-фосфатном электролите, на порядок ниже тока коррозии магниевых образцов с ПЭО покрытием, сформированном в силикатном электролите (рис. 8).

Наличие в порах ПЭО покрытия, сформированного в силикатно-фосфатном электролите, фосфатов магния, натрия и, возможно, алюминия приводит к повышению щёлочности при наличии влаги. С повышением pH коррозионной среды облегчается кислородная и затрудняется водородная деполяризация. Вертикальный ход катодного участка поляризационной кривой на рис. 8, характерный для предельного тока восстановления кислорода, указывает на зависимость скорости коррозии только от концентрации кислорода в коррозионной среде.

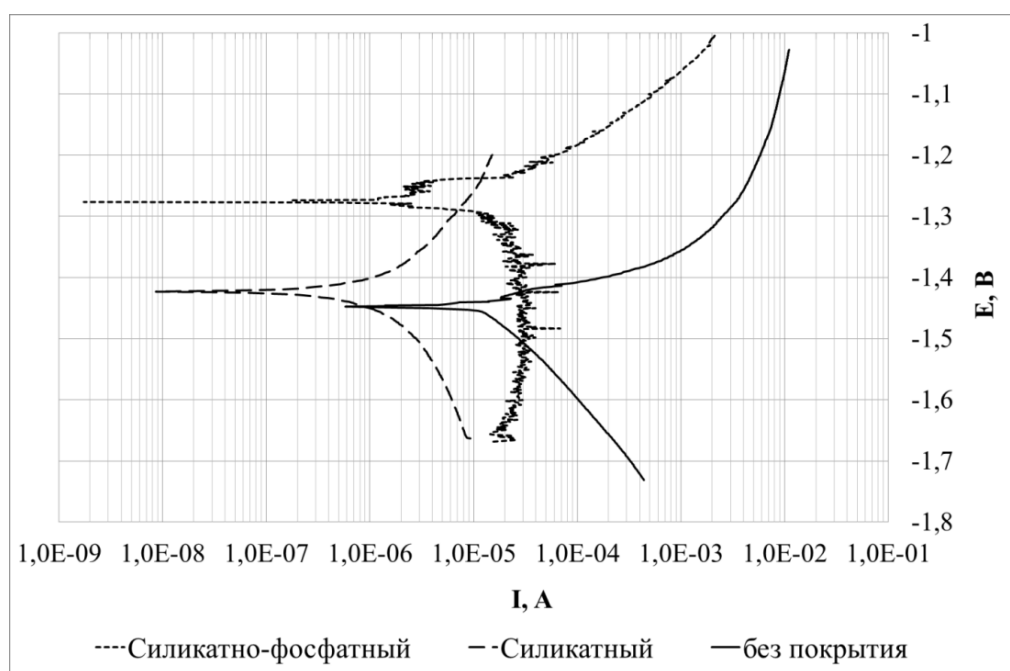


Рисунок 8 – Поляризационные кривые образцов сплава МЛ5 с ПЭО покрытиями

Для оптимизации состава силикатно-фосфатного электролита был применён математический метод планирования эксперимента (симплекс-планирование), с помощью которого исследовано влияние состава трёхкомпонентного силикатно-фосфатного электролита на защитные характеристики плазменного электролитического покрытия, сформированного на литейном магниевом сплаве МЛ5. В процессе исследований варьировали

концентрации компонентов электролита (ТЖС от 5 до 20 г/л, NaOH от 5 до 20 г/л, Na_3PO_4 от 1 до 20 г/л). Выбор оптимального состава раствора для формирования ПЭО слоёв на магниевом сплаве МЛ5 осуществляли на основании полученных данных по защитной способности покрытий, характеризующейся величиной модуля импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ покрытий.

На основании экспериментальных результатов была построена трёхкомпонентная диаграмма (рис. 9).

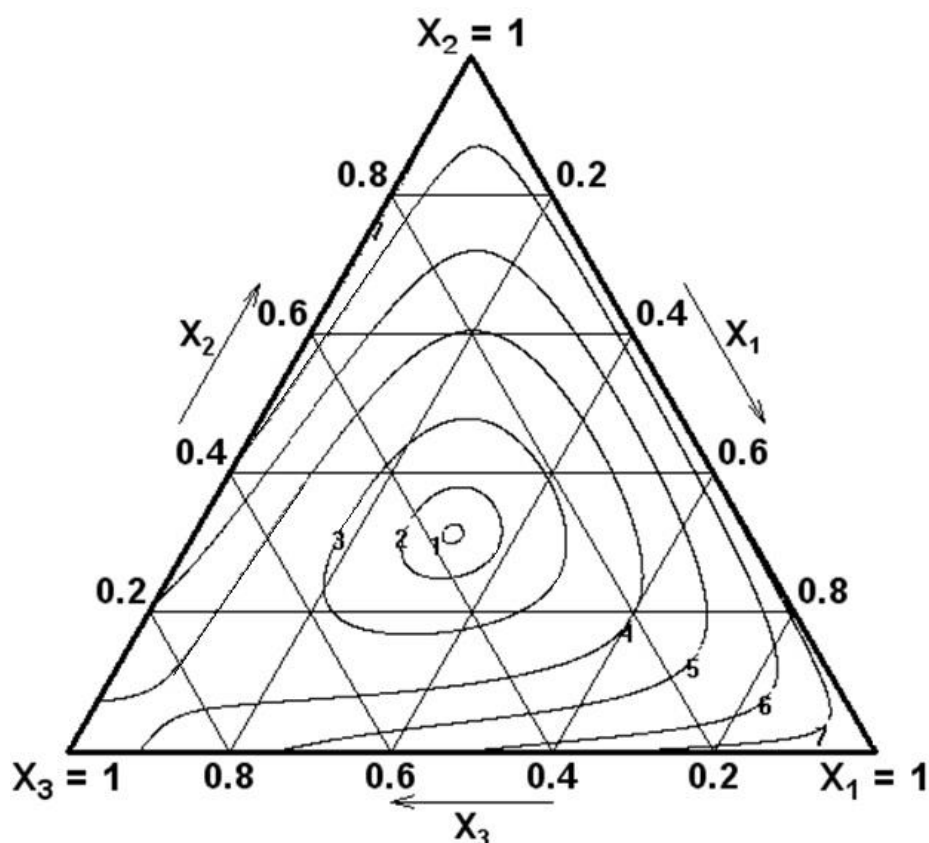


Рисунок 9 – Трёхкомпонентная диаграмма состав-свойство (X_1 - ТЖС, X_2 - NaOH, X_3 - Na_3PO_4). Распределение значений $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ в пространстве диаграммы, где области: 1 - $461000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$, 2 – $450000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$, 3 – $400000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$, 4 – $300000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$, 5 – $200000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$, 6 – $100000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$, 7 – $50000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$

Проведённый анализ диаграммы позволил выбрать оптимальный интервал концентраций компонентов рабочего раствора, позволяющего получать ПЭО покрытие на магниевом сплаве МЛ5 с высокой защитной способностью.

Полученные результаты позволили разработать рекомендации к технологическому процессу ПЭО литейного магниевых сплава МЛ5.

Коррозионная стойкость магниевого сплава с ПЭО покрытием

На основании полученных результатов оптимизации режима поляризующего сигнала и состава силикатного электролита проведено модифицирование поверхности магниевого сплава МЛ5 методом плазменного электролитического оксидирования.

Предварительная оценка коррозионной стойкости в камере соляного тумана образцов литейного магниевого сплава МЛ5 с модифицированной методом плазменного электролитического оксидирования поверхностью показали результаты, сопоставимые с коррозионной стойкостью литейного алюминиевого сплава АЛ4 с нанесённым сернокислотным анодным оксидированием с наполнением в воде (рисунок 10).

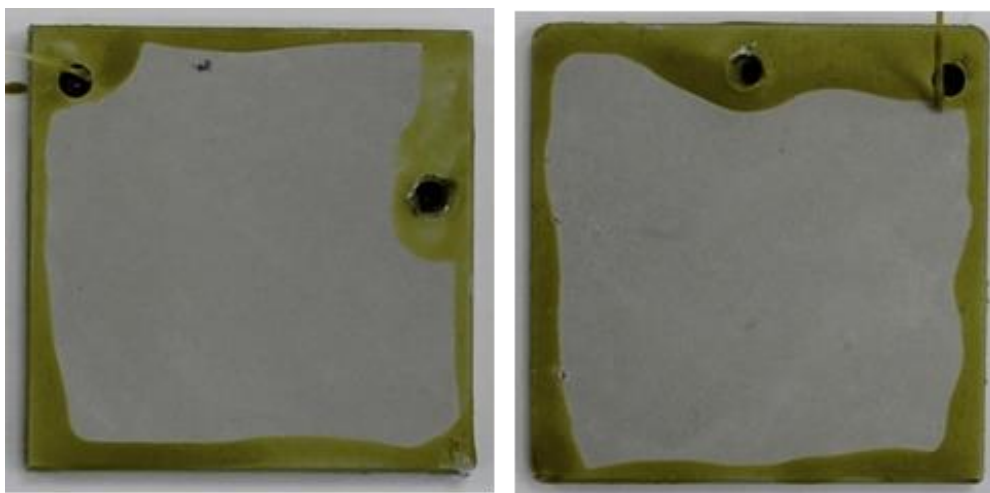


Рисунок 10 – Внешний вид образца сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, после экспозиции 720 часов в КСТ

На образцах, общая площадь поверхности которых превышала 1 дм², после 720 часов экспозиции (30 суток) наблюдался один очаг коррозии диаметром менее 1 мм. Цвет поверхности остался неизменным.

Проведены коррозионные испытания конструктивно-подобных образцов из сплава МЛ5 с установленным крепежом из нержавеющей стали, титанового сплава с анодным оксидированием, стали с кадмиевым и гальванотермическим покрытием, алюминиевого сплава с анодным оксидированием. Установлено, что модифицирование поверхности магниевого сплава МЛ5 методом плазменного электролитического оксидирования позволяет существенно

повысить коррозионную стойкость магниевых сплавов, обеспечив возможность применять их в контакте с металлическим крепежом.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность улучшения структуры ПЭО покрытия на магниевом сплаве МЛ5 за счёт придания электрохимической гомогенности поверхности при вытравливании алюминий- и марганецсодержащих фаз и формировании фторидной или гидроксидной плёнок в процессе травления.

2. Впервые установлено, что технология ПЭО с применением коротких прямоугольных импульсов поляризующего напряжения обеспечивает снижение затрат на электроэнергию при сохранении свойств ПЭО покрытия аналогичными свойствам покрытия, полученного при синусоидальных поляризующих импульсах.

3. Доказана необходимость релаксирующей паузы после анодного поляризующего импульса, обеспечивающая естественное затухание микроплазменного разряда и полное протекание электрохимических процессов, что благоприятно сказывается на структуре и защитных свойствах ПЭО покрытия на магниевом сплаве МЛ5.

4. Установлено, что наиболее компактное покрытие с меньшим количеством дефектов и сквозных пор формируется в интервале токовых соотношений $I_a:I_k = 1,1$. При меньших и больших соотношениях $I_a:I_k$ формируется покрытие меньшей толщины и с большим количеством дефектов.

5. Показано, что введение в состав электролита тринатрийфосфата увеличивает скорость роста ПЭО покрытия в среднем на 23–25 %, увеличивает изоляционные свойства покрытия на 24 % и снижает ток коррозии на порядок.

6. Разработаны практические рекомендации по энергоэффективному процессу плазменного электролитического оксидирования магниевого сплава МЛ5, обеспечивающего получение высоких защитных свойств ненаполненного ПЭО покрытия.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Химические неметаллические защитные покрытия для деталей из магниевых сплавов. Обзор // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С. 37-48.

2. Козлов И.А., Виноградов С.С., Уридия З.П., Дуюнова В.А., Манченко В.А. // Эффект предварительного травления сплава МЛ5 перед плазменным электролитическим оксидированием Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. № 9. Ст. 32-42. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018).

3. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние формы поляризующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. № 8 (56). Ст. 107-118. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-8-12-12.

4. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А.. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор)// Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1. С. 23-36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.

5. Kozlov I.A., Kulyushina N.V., Kuttyrev A.E. Influence of polarizing current form on protective properties of plasma-sprayed electrolytic coating on alloy ML5 //Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Т. 7. № 1. p. 119-125.

6. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е., Пастухов А.С. Влияние соотношения амплитуд поляризующего тока на защитные свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5// Коррозия: материалы, защита. - 2016. - № 11. - С. 40-48.

7. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 8. С. 35-41.

Прочие публикации:

8. Козлов И.А., Виноградов С.С., Уридия З.П., Дуюнова В.А., Манченко В.А. Энергетически эффективная технология плазменного электролитического оксидирования сплава МЛ5 // Сб. докл. научн.-техн. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Москва. 2018. С. 138-151.

9. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние режима ПЭО и состава электролита на структуру и свойства защитного покрытия на магниевом сплаве МЛ5// Сб. докл. II Междунар. научн.-техн. конф. «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». Москва. 2017. С. 12.

10. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Повышение защитных свойств литейных магниевых сплавов // Сб. докл. научн.-техн. конф. «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки лёгких сплавов». Москва. 2016. С. 22.

11. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Влияние самопроизвольного и принудительного затухания микроплазменного разряда на свойства формируемого ПЭО-покрытия на сплаве МЛ5 // Сб. научн.-техн. конф. «Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях» / ФГУП «ВИАМ». Москва. 2016. С. 8.

Патенты:

12. Пат. 2447202 Российская Федерация, МПК: C25D 11/30. Способ получения защитных покрытий на магниевых сплавах / Каримова С.А., Козлов И.А., Павловская Т.Г.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» 2011112960/02 заявл. 05.04.2011; опубл. 10.04.2012, бюл. № 10.

Отпечатан 1 экз.

Исп. Козлов И.А.

Печ. Козлов И.А.

Автореферат Козлова И.А.

«Энергоэффективный процесс плазменного электролитического оксидирования для модифицирования поверхности магниевого сплава МЛ5»

Подписано в печать. 16.10.2018. Заказ №8/1327

Формат бумаги 60×90/16. Печ. л.1,00. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ФГУП «ВИАМ»

105005, г. Москва, ул. Радио, 17